

Verfeinerte Theorie der elektrothermischen Kälteerzeugung

Gehlhoff, Paul-Otto
Justi, Eduard
Kohler, Max

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 2, 1950,
S. 149-164



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Verfeinerte Theorie der elektrothermischen Kälteerzeugung

Von **P. O. Gehlhoff, E. Justi und M. Kohler**

Mit 8 Abbildungen

Vorgelegt von Herrn **E. Justi**

Summary: Forty years ago E. Altenkirch had developed a theory concerning the use of the electrothermic Peltier effect for refrigerating purposes. This theory is too much simplified in comparison with the practical difficulties and the present authors give a more detailed calculation here. First they consider the influence of non cylindric forms of the thermoelements. Secondly the new calculations demonstrate the great influence even of small contact resistances on the maximal temperature diminution and efficiency of electrothermic cooling plants. In conclusion the authors discuss the diminution of the practical chances of the electrothermic cooling method from the standpoint of the new detailed theory.

Disposition

1. Problemstellung.
2. Der Peltier-Effekt und seine praktische Anwendbarkeit; die vereinfachte Theorie von Altenkirch.
3. Verallgemeinerte Theorie der Kälteerzeugung mit nichtzylindrischen Thermoelement-Schenkeln.
4. Einfluß des Kontaktwiderstandes in der kalten Lötstelle auf Temperatursenkung und Kälteleistung.
5. Schlußfolgerungen.

1. Problemstellung

Daß es unvergleichlich schwieriger ist, Temperaturerniedrigungen als Temperaturerhöhungen hervorzubringen, lehrt schon die Technik des Alltags: In jedem Haushalt kann man mit einem einfachen Gasherd Temperaturerhöhungen um 1000°C erreichen, während man eine komplizierte und teure Kältemaschine benötigt, um die Zimmertemperatur um nur $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$ zu unterschreiten. Dem Physiker und Ingenieur sind diese Schwierigkeiten auf Grund des Carnot'schen Prinzips bzw. des zweiten Hauptsatzes phänomenologisch genau bekannt; denn der zweite Hauptsatz lehrt, daß nie von selbst Wärme von einem Körper niederer Temperatur auf eine Umgebung von höherer Temperatur übergeht, sondern daß man wenigstens die $\delta T/T$ -fache Menge hochwertiger Energie aufwenden muß, um eine entsprechende Wärmemenge von niederer auf höhere Temperatur zu transportieren.

An dieses Schema müssen sich alle Möglichkeiten von Kältemaschinen halten. Altbewährt und bekannt ist die Verwendung von Kompressions-Kältemaschinen, die durch äußeren Arbeitsaufwand einerseits Dampf ver-

flüssigen und andererseits die Wärmeentziehung durch anschließend verdampfende Flüssigkeit kontinuierlich ausnützen. Für billigere Aggregate, wie sie für kleinere Haushaltsmaschinen bevorzugt werden, aber auch in der Großindustrie beim Vorhandensein billiger Abwärme Verwendung finden, ersetzt man den Kompressor durch ein festes oder flüssiges Absorptionsmittel, das in der Absorptionsperiode den Dampf aufnimmt, um ihn dann in der Austreibungsperiode zu komprimieren und zu verflüssigen, so daß anschließend wieder die Verdampfungs- oder Verdunstungskälte ausgenutzt werden kann. Bekanntlich ist es durch Anwendung von Dreistoffsystemen, wie z.B. Wasser-Ammoniak-Wasserstoff gelungen, solche Absorptionsmaschinen — etwa nach dem Elektrolux-Verfahren — ohne Umlaufpumpe und Drosselventil kontinuierlich zu gestalten. Bei solchen Absorptionsmaschinen wird die einmalige Kapital-Investierung vermindert zu Ungunsten der laufenden Betriebskosten.

Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, auf ihre kältetechnische Eignung weitere prinzipiell brauchbare Prozesse zu untersuchen, die sowohl die mechanische Bewegung des Kompressorverfahrens wie die Komplikationen einer kontinuierlichen Absorptionsmaschine vermeiden, und durch weitere Senkung der Anschaffungskosten, Vermeidung von Verschleiß, giftigen oder explosiven Kältemitteln usw., Kleinkältemaschinen auch minderbemittelten Haushalten zugänglich zu machen. Unter den hier möglichen Prozessen hat man schon lange den 1834 von Peltier entdeckten thermoelektrischen Effekt in Aussicht genommen, der bekanntlich darin besteht, daß ein elektrischer Strom die eine Lötstelle eines Thermoelementes erwärmt, die andere abkühlt¹⁾. Die Bilanz und die Aussichten eines solchen Verfahrens hat E. Altenkirch²⁾ schon 1911 unter vereinfachenden Voraussetzungen rechnerisch behandelt und einige unpublizierte Versuche veranlaßt. Wenn indessen in den vier Jahrzehnten nach dieser prinzipiell so einfachen, alle mechanischen Bewegungen, Chemikalien und Verschleiß vermeidenden Methode noch keine solchen Kühlaggregate gebaut wurden, so ist dies ein Beweis dafür, daß doch große physikalische und technische Schwierigkeiten bestehen.

Andererseits hat man erst in den letzten Jahrzehnten den Mechanismus der Elektrizitätsleitung in Metallen wenigstens grundsätzlich begreifen gelernt, wozu früher die hierzu notwendigen Ideen der Quantenmechanik fehlten. Wir haben es uns unter diesen Umständen zur Aufgabe gemacht, Versuche und Berechnungen über die Möglichkeit der elektrothermischen Kälteerzeugung unter Berücksichtigung der inzwischen erzielten experimentellen und theoretischen Fortschritte (vgl. z.B.¹⁾ der Metallphysik wieder aufzunehmen.

Wir berichten anschließend zunächst über die Verfeinerung der Theorie der elektrothermischen Kälteerzeugung, wie sie sich nach ausgedehnten Versuchen als notwendig erwiesen hat. Einer kurzen Darstellung der Voraussetzungen und Ergebnisse der vereinfachten Altenkirchschen Bilanz folgt eine Theorie für die Verwendung von nichtzylindrischen Thermoelementgliedern und anschließend eine quantitative Behandlung der Rolle des Kontaktwiderstandes in der kalten Lötstelle. Es wird sich zeigen, daß es ein ebenso bedeutendes praktisches Problem ist, diesen Kontaktwiderstand zu vermindern wie die effektive Thermokraft der Werkstoffe zu erhöhen. Über die experimentellen Ergebnisse soll in einer anschließenden Veröffentlichung berichtet werden.

2. Der Peltier-Effekt und seine Anwendbarkeit zur Kälteerzeugung gemäß der vereinfachten Theorie nach Altenkirch

1822 entdeckte Seebeck den nach ihm benannten thermoelektrischen Inhomogen-Effekt. Er brachte die beiden Lötstellen eines aus zwei Metallen bestehenden Kreises auf verschiedene Temperaturen und beobachtete, daß dann in diesem Zweileiterkreis ein Strom fließt. Durch die Temperaturdifferenz zwischen den Lötstellen wird also eine Thermospannung hervorgerufen, die in erster Näherung proportional zum Temperaturunterschied zwischen den Lötstellen ist und eine Abhängigkeit von der Art der Metalle, die diesen Kreis bilden, aufweist. Peltier (1834) wies die energetische Umkehrung des Seebeck-Effektes nach und zeigte, daß bei Durchleitung eines Stromes an einer Lötstelle des Zweileiterkreises Wärme entwickelt, an der anderen absorbiert wird. Da aber der Effekt durch Joulesche Wärme, die im ganzen Kreis erzeugt wird, überlagert wird, konnte man bisher keine Abkühlung der kalten Lötstelle nachweisen, sondern nur zeigen, daß sich beide Lötstellen unterschiedlich erwärmen. Die bekannte Demonstrationsanordnung von Edlund zum Nachweis des Peltiereffektes ist aus Abb. 1 zu sehen. Die unterschiedliche Erwärmung der Lötstellen A und B eines aus Bi und Sb bestehenden Zweileiterkreises wird durch ein Differential-Luftthermoskop angezeigt, wobei der Einfluß der Jouleschen Wärme herausfällt.

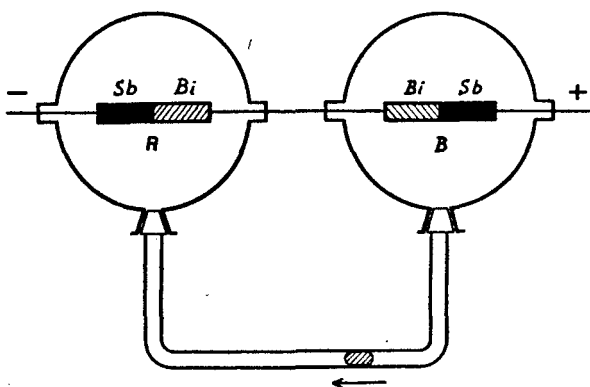


Abb. 1. Demonstration des Peltier-Effektes mit einem Differential-Luftthermoskop (nach Edlund).

Der formale Zusammenhang zwischen Seebeck-Effekt und Peltier-Effekt ist durch die Thomsonschen Gleichungen gegeben¹⁾. Die beim Seebeck-Effekt auf Grund des Unterschiedes der Temperaturen T_1 und T_2 der Lötstellen eines Zweileiterkreises aus den Metallen A und B auftretende material- und temperaturabhängige integrale Thermospannung $E_{AB}^{T_1 T_2}$ wird auf 1° Temperaturdifferenz zwischen den Lötstellen bezogen als differentielle Thermospannung oder Thermokraft e_{AB} bezeichnet. Wegen der Temperaturabhängigkeit der Thermospannung gilt praktisch nur für kleine Temperaturdifferenzen die Beziehung

$$E_{AB} = e_{AB} \cdot \Delta T. \quad (1)$$

Beim Peltier-Effekt sind die an den Lötstellen absorbierten und erzeugten Peltier-Wärmen Q_P der Stromstärke J und der Zeit t proportional:

$$Q_P = \Pi_{AB} \cdot J \cdot t \text{ [Watt} \cdot \text{sec]}. \quad (2)$$

Der Faktor Π_{AB} wird als Peltierkoeffizient bezeichnet und hat die Dimension [Volt]. Ebenso, wie beim Seebeck-Effekt durch den Thermostrom J ein Peltier-Effekt, der die ursprüngliche warme Lötstelle abkühlt und die kalte Lötstelle erwärmt, hervorgerufen wird, erzeugt der Peltier-Effekt durch die Temperaturdifferenz zwischen den Lötstellen eine thermoelektrische Gegenspannung, weswegen zur Aufrechterhaltung des Effektes eine zusätzliche elektrische Spannung erforderlich ist. Leitet man auf Grund dieser Befunde unter Anwendung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik einen Zusammenhang zwischen Π , e und E ab, dann erhält man das dem experimentellen Befund widersprechende Ergebnis

$$\frac{de}{dT} = 0. \quad (3)$$

W. Thomson postulierte daher einen weiteren thermoelektrischen Effekt, dessen Existenz auch nachgewiesen worden ist. Danach wird durch einen Strom J , der ein Temperaturgefälle $\Delta T/\Delta s$ durchfließt, in der Zeit t die Wärmemenge

$$Q_{Th} = \sigma_{AB} \cdot \Delta T \cdot J \cdot t \text{ [Watt} \cdot \text{sec]} \quad (4)$$

$\sigma [\mu V/\text{Grad}]$ ist der materialabhängige Thomson-Koeffizient. Unter Berücksichtigung dieses Effektes erhält man bei Anwendung des ersten und zweiten Hauptsatzes unter Voraussetzung reversibler Zustandsänderungen die als Thomsonsche Gleichungen bezeichneten Ausdrücke:

$$\frac{\Pi_{AB}}{T} = e_{AB}; \quad \frac{de_{AB}}{dT} = \frac{\sigma_B - \sigma_A}{T}. \quad (5)$$

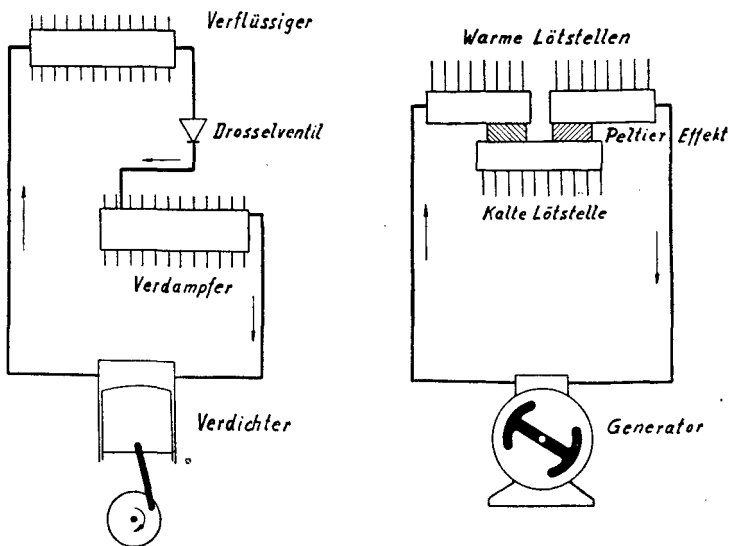


Abb. 2. Schematische Gegenüberstellung zwischen Kompressionsverfahren und elektrothermischer Kühlung.

Vor der Besprechung der Wärmebilanz einer elektrothermischen Kältemaschine nach Altenkirch sei an Hand der Abb. 2 die enge Analogie zwischen einer Kompressor-Kältemaschine einerseits und der elektrothermischen Anordnung anderer-

seits anschaulich gegenübergestellt. Dem Kältemittel der Verdichtungsmaschine — z.B. NH_3 — entspricht beim Peltier-Apparat das Elektronengas, das statt durch druckfeste Wände durch die Austrittsarbeit φ [eV] im Leiterkreis eingeschlossen ist. Dem Kompressor für das NH_3 entspricht die Dynamomaschine, die das Elektronengas durch die kalte Lötstelle treibt, die ihrerseits dem Drosselventil analog wird. Beide Anordnungen müssen entsprechend dem Carnotschem Schema Wärmeaustauschflächen aufweisen, die einerseits die Verflüssigungswärme des NH_3 , andererseits die Peltier-Wärme an die Umgebung abgeben. Die Kälteentwicklung wird in dem einen Fall durch die mechanischen Reibungsverluste, im anderen Fall durch die entwickelte Joulesche Wärme herabgemindert.

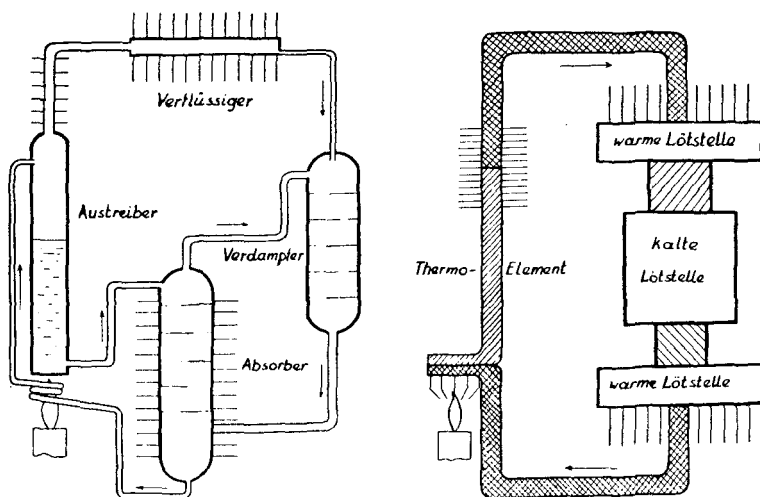


Abb. 3. Schematische Gegenüberstellung zwischen kontinuierlichem Absorptionsverfahren und der elektrothermisch-thermoelektrischen Methode.

Ähnlich läßt sich auch eine kontinuierliche Absorptionsmaschine mit einem thermoelektrischen Aggregat bis in Einzelheiten vergleichen, wenn man als Spannungsquelle statt der Dynamomaschine ein weiteres Thermoelement vorsieht, das — wie beim Elektrolux-Apparat der Austreiber — den Kreislauf des Kältemittels bewirkt (s. Abb. 3). Diese anschauliche Gegenüberstellung läßt einsehen, daß auch die strenge theoretisch-physikalische Berechnung der Peltier-Kühlmaschine weitgehende Analogien zu der Berechnung von thermodynamischen Kältemaschinen bietet, z.B. hinsichtlich des Auftretens des bekannten Carnot-Faktors.

Die Ausnutzbarkeit des Peltier-Effektes zur elektrothermischen Kühlung hat zuerst Altenkirch²⁾ theoretisch behandelt und dabei folgende Voraussetzungen gemacht:

a) Ein Zweileiterkreis, bestehend aus den Metallen A und B , die eine temperaturunabhängige Thermokraft von $e \mu\text{V/Grad}$ gegeneinander aufweisen, wird von einem Strom J durchflossen; demgemäß kann nach Gl. (4) der Thomson-Effekt vernachlässigt werden.

b) Auf Grund des Peltier-Effektes wird an der einen Lötstelle Peltier-Wärme und an der anderen Peltier-Kälte erzeugt.

c) Die durch den Strom J im ganzen Kreis erzeugte Joulesche Wärme soll jeweils zur Hälfte zur warmen und kalten Lötstelle abfließen.

d) Der Wärmearausgleich zwischen den Lötstellen erfolgt bei linearem Temperaturgefälle.

e) Joulesche Wärme, die durch Übergangswiderstände an den Lötstellen entwickelt wird, bleibt unberücksichtigt.

f) Die durch Joulesche Wärme und Temperatúrausgleich zwischen den Lötstellen verminderte Peltier-Kälte ist als nutzbare Kälteleistung Q wirksam.

Mit diesen Voraussetzungen lautet die Wärmebilanz der kalten Lötstelle im stationären Zustand:

$\frac{1}{2}$ Joulesche Wärme + Wärmearausgleich durch Wärmeleitung + Kälteleistung = Peltierkälte.

Sind die elektrischen Widerstände der Metalle A und B R_A und R_B , und die Wärmeleitwerte λ_A und λ_B , dann erhält man als Gleichung für den stationären Zustand

$$\frac{1}{2} \cdot (R_A + R_B) \cdot J^2 + (\lambda_A + \lambda_B) \cdot (T_u - T_0) + Q_0 = e \cdot T \cdot J. \quad (6)$$

In dieser Gleichung sind R_A und R_B mit λ_A und λ_B durch das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz verknüpft. Die größte Kälteleistung $Q_{0\max}$ und damit auch die maximale Temperatursenkung $(T_u - T_0)_{\max}$ werden erreicht, wenn die Stromstärke

$$J_{\max} = \frac{e \cdot T}{R_A + R_B} \quad (7)$$

beträgt und sich die Widerstände wie

$$\frac{R_A}{R_B} = \sqrt{\frac{\lambda_A}{\lambda_B}} \quad (8)$$

verhalten.

Maximale Kälteleistung und Temperatursenkung selbst können aus nachstehenden Gleichungen, die aus Gleichung (6) unter Verwendung von Gl. (7) und (8) hervorgehen, ermittelt werden:

$$Q_{0\max} = \frac{1}{8} \cdot 10^7 \cdot \frac{1}{R_A \cdot L} \left(\frac{\lambda_A}{L} + \frac{\sqrt{\lambda_A \cdot \lambda_B}}{L} \right) \cdot \{ T_0^2 (1 + 10^7 \cdot e'^2) - T_u^2 \}, \quad (9)$$

$$\left(\frac{T_u}{T_0} \right)_{\text{Krit}} = \sqrt{1 + 10^7 \cdot e'^2} = \frac{T}{\Theta_0} = \frac{\Theta}{T_0}. \quad (10)$$

In diesen Gleichungen bedeuten:

T_0 = Temperatur der kalten Lötstelle

T_u = Temperatur der warmen Lötstelle

Θ_0 = Tiefste Temperatur der kalten Lötstelle, wenn die warme Lötstelle T^0 aufweist.

Θ = Höchste Temperatur der warmen Lötstelle, bei der an der kalten Lötstelle T_0^0 erreicht werden

e' = Effektive Thermokraft in $\mu V/\text{Grad}$ gegeben durch die Gleichung

$$e' = \frac{2e}{\sqrt{\frac{\lambda_A}{L}} + \sqrt{\frac{\lambda_B}{L}}} \left[\frac{\mu V}{\text{Grad}} \right]. \quad (11)$$

Die Ausdrücke $\sqrt{\frac{L_A}{L}}$ und $\sqrt{\frac{L_B}{L}}$ kennzeichnen die Abweichungen der W.F.L.-Zahlen L_A und L_B der Metalle A und B vom Idealwert L , der aus der Elektronentheorie berechnet und bei verschiedenen reinen Metallen bei Zimmertemperatur gemessen zu $L = 2,5 \cdot 10^{-8} [V^2/\text{Grad}^2]$ festgesetzt wird.

Kritische Abküh-

lung und maximale Kälteleistung sind also nur von der effektiven Thermokraft der verwendeten Thermoelement-Kombination abhängig. In Abb. 4 sind $(T - \Theta_0)$ u. $(\Theta - T_0)$ für $T = 283^\circ$ abs bzw. $T_0 = 273^\circ$ abs über $e' [\mu V/\text{Grad}]$ aufgetragen. Für $e' = 100 \mu V/\text{Grad}$, verwirklicht durch das Element Sb/Bi , könnte danach bei Küh-

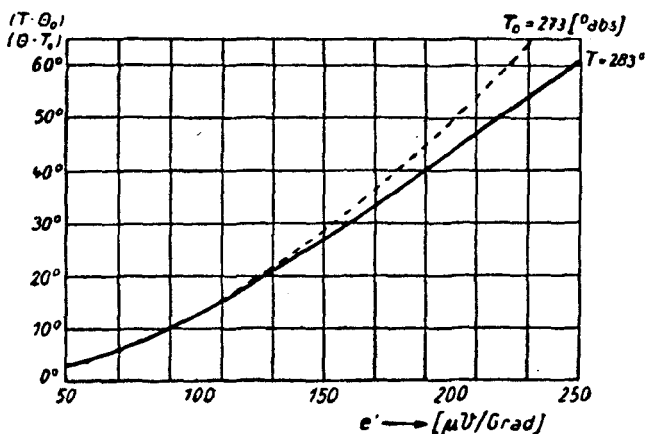


Abb. 4. Kritische Abkühlung $(T - \Theta_0)$ und $(\Theta - T_0)$ als Funktion der effektiven Thermokraft e' .

lung der warmen Lötstelle mit Kühlwasser von 10°C der Eispunkt um 2° unterschritten werden. Um von Zimmertemperatur (20°C) aus den Eispunkt zu erreichen, müßten gemäß Abb. 4 Thermoelement-Kombinationen mit $e' = 130 \mu V/\text{Grad}$ verwendet werden, und gemäß Gleichung (9) würde eine nutzbare Kälteleistung bei 0°C noch höhere e' erfordern. Weil unter reinen Metallen solche Zusammenstellungen nicht vorkommen, könnten nur Legierungen oder Halbleiter zur Anwendung kommen, die neben hoher Thermokraft eine geringe Abweichung vom Idealwert der W.F.L.-Zahl aufweisen.

Die Leistungsziffer $\varepsilon = \frac{Q_0}{A}$ der thermoelektrischen Kühlung ist von Altenkirch zu

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{T_0}{T} \cdot \frac{\Theta^2 - T^2}{\Theta^2 - T_0^2} \quad \text{für } Q_0 = Q_{0\max} \quad (12)$$

und

$$\varepsilon_{\max} = \frac{T_0}{T - T_0} \cdot \frac{\Theta - T}{\Theta + T_0} = \frac{1}{\eta_{\text{Carnot}}} \cdot \nu \quad (13)$$

ermittelt worden, wobei ν als thermoelektrischer Verlustfaktor bezeichnet wird. Für die Kälteleistung $Q_{0\max}$ kann bei geringen Temperaturdifferenzen zwischen den Lötstellen ε höchstens 50% werden. Hat man dagegen Thermoelemente, die eine größere kritische Temperaturdifferenz ermöglichen, zur Verfügung, dann kann für Stromstärken $J < J_{\max}$ und Temperaturdifferenzen $(T_u - T_0) < (T_u - T_0)_{\max}$ die Leistungsziffer 100% und größer werden (vgl. Abb. 6).

Die sich aus theoretischen Überlegungen ergebenden günstigsten Anordnungen für ein thermoelektrisches Kühlaggregat unter Benutzung der

damals bekannten Legierung 90 Bi/10 Sb für den negativen Schenkel haben sich Altenkirch und G. Gehlhoff³⁾ 1912 patentieren lassen. Zur Erzielung größerer Temperaturerniedrigung sahen A. und G. eine thermische Hintereinanderschaltung und elektrische Parallelanordnung der Thermoelemente vor derart, daß jeweils die radial angeordneten warmen Lötstellen eines inneren Elementes mit der kalten Lötstelle eines äußeren Elementes thermisch und elektrisch Kontakt haben und die Verteilung des Gesamtstromes durch entsprechende Dimensionierung der Thermoelementglieder so geregelt ist, daß die Kälteleistung der äußeren Elemente größer als die vom inneren Element abgegebene Wärme bleibt. Ob eine solche Anordnung schon praktisch ausprobiert wurde, ist nicht bekannt. 1933 berichtete E. Schlegel⁴⁾ über die Aussichten der elektrothermischen Kälteerzeugung auf Grund von Versuchen, die er im Forschungsinstitut der AEG durchgeführt hat. Er kommt zu der Ansicht, daß die Ausnutzung des Peltier-Effektes zur Kälteerzeugung nahezu aussichtslos sei, und zwar aus folgenden Gründen: Thermoelektrisch wirksame Materialien hätten

- a) einen hohen elektrischen Widerstand und wegen schlechter Lötbarkeit große Kontaktwiderstände, wodurch allzuviel den Peltier-Effekt überlagernde Joulesche Wärme entwickelt wird,
- b) seien schlecht zu bearbeiten,
- c) zeigten je nach Vorbehandlung, chemischem Reinheitsgrad und Alterung bei gleicher Zusammensetzung stark differierende Thermokräfte.

Obwohl eine Kühlwirkung auf Grund des Peltier-Effektes gegenüber den heute üblichen Methoden zur Kälteerzeugung mancherlei Vorteile aufweist, scheint das Problem bisher noch ungelöst zu sein, so daß ein maßgebliches Lehrbuch wie R. W. Pohls „Einführung in die Elektrizitätslehre“ 1944 den Peltier-Effekt als ungeeignet für Anwendung in Kühlanlagen bezeichnet.

3. Verallgemeinerte Theorie der Kälteerzeugung mit nichtzylindrischen Thermoelement-Schenkeln *)

Die Altenkirchsche Theorie beschränkt sich auf zylindrische Thermoelementglieder und demgemäß lineares Temperaturgefälle zwischen den Lötstellen. Es sollte zunächst untersucht werden, ob andere Formen, wie z.B. konische Thermoelementschenkel, Vorteile bringen, was wegen der unterschiedlichen Abhängigkeit der Peltier-Kälte (von J) und der Jouleschen Wärme (von J^2) von der Stromstärke als möglich erschien.

Betrachtet wird ein Dreileiterkreis (Abb. 5), bestehend aus den Metallen 1, 2 und 3, der von einem Strom J durchflossen wird. Durch den Peltier-Effekt werden an den Lötstellen A und K Peltier-Wärmen und in B und C Peltier-Kälte erzeugt. Vernachlässigt wird bei nachstehenden Untersuchungen die Wirkung, die der Thomson-Effekt in den homogenen Leiterteilen verursacht, und zunächst auch noch der Einfluß der in den Kontaktwiderständen der kalten Lötstelle erzeugten Jouleschen Wärmen. Die in A und K entstehenden Wärmen sollen durch Wasser- oder Luftkühlung an die Um-

*) Für die Hilfe bei diesen Berechnungen danken wir Herrn Dipl. Phys. G. Lautz, T. H. Braunschweig.

gebung abgeführt werden, so daß dort die Ausgangstemperatur T_0 erhalten bleibt. Überlagert wird der Effekt durch Joulesche Wärmen, die im ganzen Kreis gebildet werden. Wenn die in B und C entstehenden Peltier-Kälten größer als die zu diesen Lötstellen transportierten Wärmen bleiben, wird der Leiter 3 unter die Temperatur T_0 abgekühlt. Setzt man voraus, daß die elektrische und thermische Leitfähigkeit des Leiters 3 unendlich groß gegenüber der von 1 und 2 ist, dann entsteht in 3 keine Joulesche Wärme und der Temperaturunterschied innerhalb des Leiters 3 wird verschwindend gering, so daß $T_1 = T_2$ gesetzt werden kann. Außerdem werden mit dieser Voraussetzung die Lötflächen Flächen gleichen Potentials. Die Erhaltungssätze der Energie und der elektrischen Ladung, im stationären Zustand auf den einzelnen Leiter angewandt, liefern dann die Gleichungen

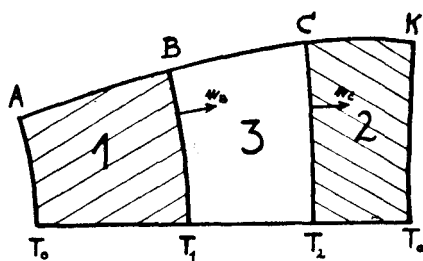


Abb. 5. Erläuterung zur verallgemeinerten Theorie der elektrothermischen Kälteerzeugung; 1 und 2 Thermo-elementglieder, 3 unendlich gut leitendes Material.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\kappa \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) = 0, \quad (14)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) = -\kappa \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right], \quad (15)$$

wobei φ das elektrische Potential ist. Mit der Annahme, daß in jedem Leiter die Temperatur T eine eindeutige Funktion $T(\varphi)$ des elektrischen Potentials ist, erhält man nach Kohlrausch und Diesselhorst die Beziehung

$$\frac{\lambda}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial \varphi} = C - \varphi, \quad (16)$$

wobei C eine Integrationskonstante ist. Bezeichnet man die zur Rechnung erforderlichen Zahlenwerte im Leiter 1 mit κ', λ', Π' und entsprechend im Leiter 2 mit $\kappa'', \lambda'', \Pi''$, wobei κ die elektrische Leitfähigkeit, λ die Wärmeleitfähigkeit und Π der Peltier-Koeffizient gegenüber dem Leiter 3 sind, dann wird Gleichung (16) für den Leiter 1

$$\frac{\lambda'}{\kappa'} \frac{\partial T}{\partial \varphi} = C' - \varphi \quad (17a)$$

und für den Leiter 2

$$\frac{\lambda''}{\kappa''} \frac{\partial T}{\partial \varphi} = C'' - \varphi. \quad (17b)$$

Da voraussetzungsgemäß innerhalb des Leiters 3 kein Spannungsabfall und auch kein Temperaturunterschied besteht, so brauchen wir der Existenz des Leiters 3 überhaupt nur soweit Rechnung zu tragen, als er bewirkt, daß die Grenzflächen B und C der Leiter 1 und 2 mit 3 zu Flächen gleichen Potentials und gleicher Temperatur werden.

Das elektrische Potential habe in A den Wert 0, in B und C den Wert $-V_1$, und in K den Wert $-V$. Ist J die gesamte Stromstärke, so gilt für

sie Spannungsabfälle

$$V_1 = R' \cdot J \text{ und } V - V_1 = R'' \cdot J. \quad (18)$$

Nimmt man die W.F.L.-Zahlen $L' = \frac{\lambda'}{\kappa' T}$ und $L'' = \frac{\lambda''}{\kappa'' T}$ der Leiter 1 und 2 als konstant an, dann folgt durch Integration der Gleichungen (17a) und (17b) von T_0 bis T_1 bzw. T_1 bis T_0

$$T_1 - T_0 = - \left(C' \cdot V_1 + \frac{V_1^2}{2} \right) \cdot \frac{1}{L' \cdot T_m}, \quad (19a)$$

$$T_1 - T_0 = \left[C'' (V - V_1) + \frac{1}{2} (V^2 - V_1^2) \right] \cdot \frac{1}{L'' \cdot T_m}. \quad (19b)$$

Aus der Gleichheit von (19a) und (19b) resultiert die erste Gleichung zur Bestimmung von C' und C'' . Die zweite Gleichung zur Bestimmung der Integrations-Konstanten folgt aus der Wärmebilanz in den Grenzflächen B und C . Hierbei ist die in diesen Grenzflächen entwickelte Peltier-Kälte zu berücksichtigen. Die Wärmebilanz ergibt:

$$-\lambda' \int_{(B)} \frac{\partial T}{\partial n_B} df + \lambda'' \int_{(C)} \frac{\partial T}{\partial n_C} df = (\Pi' + \Pi'') \cdot J. \quad (20)$$

Nach (17a) bzw. (17b) ist

$$\lambda' \frac{\partial T}{\partial n_B} = \kappa' (C' + V_1) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial n_B}$$

und

$$\lambda'' \frac{\partial T}{\partial n_C} = \kappa'' (C'' + V_1) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial n_C}.$$

Daraus folgt

$$\lambda' \int_{(B)} \frac{\partial T}{\partial n_B} df = -(C' + V_1) \cdot J; \quad \lambda'' \int_{(C)} \frac{\partial T}{\partial n_C} df = -J(C'' + V_1). \quad (21)$$

Damit folgen aus Gleichung (20)

$$C' - C'' = \Pi' + \Pi'' = \Pi. \quad (22)$$

Nunmehr lassen sich C' und C'' aus den Gleichungen (19a), (19b) und (22) bestimmen. Die durch den Peltier-Effekt erreichbare Temperaturdifferenz zwischen den Lötstellen läßt sich aus Gleichung (19a) durch Einsetzen der erhaltenen Werte für die Konstanten C' und C'' ermitteln:

$$T_0 - T_1 = \frac{1}{T_m} \cdot \frac{R' \cdot R''}{R' \cdot L'' + R'' \cdot L'} \cdot (\Pi \cdot J - \frac{J^2}{2} \cdot R) \quad (23)$$

wobei $R = R' + R''$ der gesamte elektrische Widerstand ist. Gleichung (23) als Funktion von J und den Materialgrößen R' , R'' , L' und L'' betrachtet, liefert in Übereinstimmung mit der Altenkirchischen Theorie einen Maximalwert für die Temperatur-Erniedrigung, wenn die Stromstärke

$$J_{\max} = \frac{\Pi}{R} \quad (24)$$

beträgt und die Dimensionierung der Leiter 1 und 2 der Bedingung

$$\frac{R'}{R''} = \sqrt{\frac{L'}{L''}} \quad (25)$$

genügt. Die maximale Temperatursenkung selbst wird

$$(T_0 - T_1)_{\max} = \left(\frac{1 - \sqrt{1 - \gamma}}{\gamma} \right)^2 \cdot \frac{\Pi^2}{2T_m \cdot L'} \quad \text{mit } \gamma = \frac{L'' - L'}{L'} \quad (27)$$

Durch Einführung der effektiven Thermokraft

$$e' = \frac{2e}{\sqrt{\frac{L'}{L}} + \sqrt{\frac{L''}{L}}} \quad (11)$$

mit $L = 2,5 \cdot 10^{-8} [V^2/\text{Grad}^2]$ wird Gleichung (26) identisch mit der von Altenkirch angegebenen Beziehung

$$\left(\frac{T_0}{T_1} \right)_{\text{Krit}} = \sqrt{1 + e'^2 \cdot 10^7} \quad (26a)$$

Unsere Betrachtungen sind allgemein gültig und unabhängig von der Form der Thermoelementglieder, wenn die Grenzflächen der Leiter Flächen gleicher Temperatur und Flächen gleichen Potentials sind. Praktisch erreicht wird diese Bedingung immer dann, wenn der Leiter 3 gegenüber den Leitern 1 und 2 eine unendlich gute sowohl elektrische als auch thermische Leitfähigkeit besitzt, wie z. B. Cu gegenüber Bi oder Sb.

Die angegebenen Gleichungen für die Temperaturniedrigung gelten für den Fall, bei dem die Kälteleistung Null geworden ist. Die bei geringeren als den kritischen Temperaturdifferenzen noch vorhandene Kälteleistung läßt sich aus Gleichung (20) bestimmen, wenn bei der Wärmebilanz die von außen zugeführte Wärme in Form einer Kälteleistung Q_0 berücksichtigt wird. Mit der maximalen Stromstärke wird die nutzbare Kälteleistung

$$Q_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Pi^2}{R' + R''} - \frac{(T_0 - T_1)(L'R' + L'R'') \cdot T_m}{R' \cdot R''} \quad (27)$$

Unter Berücksichtigung der thermoelektrischen Gegenspannung, die proportional zum Temperaturunterschied zwischen den Lötstellen ist, wird der Arbeitsaufwand

$$A = e(T_0 - T_1) \cdot J + R_{\text{ges}} \cdot J^2 \quad (28)$$

und der Wirkungsgrad

$$\varphi = \frac{Q_0}{A} = \frac{e \cdot T_1 \cdot J - \frac{1}{T_m} \cdot \frac{R' \cdot R''}{R' L' + R'' L'} \cdot (R + R_k) \cdot \frac{J^2}{2}}{e(T_0 - T_1) \cdot J + R_{\text{ges}} \cdot J^2} \quad (29a)$$

Durch Umformung mit Verwendung der Gleichungen für maximale Stromstärke und kritische Temperatursenkung erhält man

$$\varphi = \left[\frac{J_{\max}}{J} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta T}{\Delta T_{\max}} \cdot \frac{J_{\max}^2}{J^2} \right) \right] \cdot \frac{1}{1 + \frac{\Delta T \cdot e}{R_{\text{ges}} \cdot J}} \quad (29b)$$

oder näherungsweise bei Vernachlässigung des Faktors $\frac{1}{1 + \frac{\Delta T \cdot e}{R_{\text{ges}} \cdot J}}$

$$\varphi = \frac{J_{\text{max}}}{J} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta T}{\Delta T_{\text{max}}} \cdot \frac{J_{\text{max}}^2}{J^2} \right). \quad (30)$$

In Abb.6 ist φ über J/J_{max} aufgetragen. Mit Thermoelementen, deren

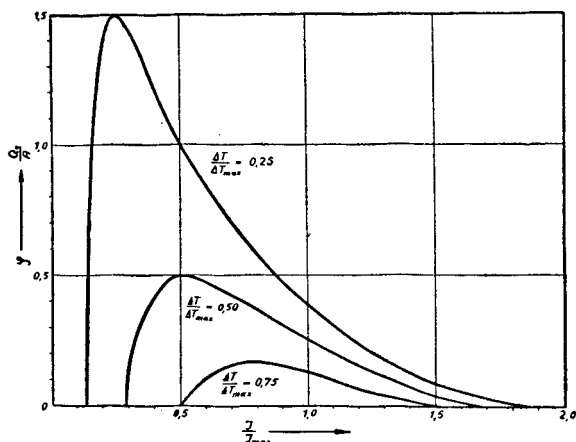


Abb. 6. Der Wirkungsgrad der elektrothermischen Kälteerzeugung als Funktion von J/J_{max} mit $\Delta T/\Delta T_{\text{max}}$ als Parameter, wobei ΔT_{max} die erreichbare Temperatursenkung und ΔT die tatsächlich vorhandene Temperaturdifferenz sind.

ne größeren kritischen Abkühlungen und Kälteleistungen gegenüber Anordnungen mit zylindrischen Thermoelementschenkeln erreicht werden können.

4. Einfluß des Kontaktwiderstandes in der kalten Lötstelle auf Temperatursenkung und Kälteleistung

Wir haben zunächst Untersuchungen an Sb/Bi-Thermoelementen unternommen, die nach der graphischen Darstellung in Abb.4 eine Temperaturerniedrigung um 11° von Zimmertemperatur aus ergeben sollen. Diese Versuche, die durch die Messung der Thermokraft, der W.F.L.-Zahlen der Werkstoffe sowie kalorimetrische Messungen der Wärmebilanz einen Vergleich mit der Theorie ermöglichten, ergaben nie höhere Abkühlungen als $6,4^\circ\text{C}^\circ$). Unsere Experimente bestätigen den Verdacht, daß auch sehr kleine Kontaktwiderstände in den kalten Lötstellen die kritische Abkühlung und die Kälteleistung entscheidend vermindern. Halbquantitativ zeigt dies die folgende Überlegung: Die nutzbare Kälteleistung sinkt von ihrem Höchstwert bei verschwindend kleiner Temperaturdifferenz zwischen den Lötstellen auf den Wert $Q_0 = 0$ bei der kritischen Temperaturerniedrigung ab, wo die Peltier-Kälte lediglich noch ausreicht, um die in den Thermoelementschenkeln entwickelte Joulesche Wärme zu kompensieren. Hat man z.B. anfänglich eine nutzbare Kälteleistung von 3 Watt und bei einer maximalen Stromstärke von 100 Amp. einen Kontaktwiderstand von 0,0001 Ohm, so beträgt die in

der kalten Lötstelle entwickelte Joulesche Wärme 1 Watt, und die nutzbare Kälteleistung verschwindet schon weit oberhalb der kritischen Temperatur; für $Q_0 = 1,75$ Watt z.B. schon bei $\Delta T = 6^\circ$ statt $\Delta T_{\max} = 11^\circ$.

Die nachfolgenden Berechnungen dienen dazu, den Einfluß, den das Verhältnis Kontaktwiderstand zu Ausbreitungswiderstand der Thermoelemente hinsichtlich der Verminderung der maximalen Temperatursenkung und der Kälteleistung ausübt, festzulegen und damit notwendige Gesichtspunkte für weitere Versuche zu liefern.

Die Berücksichtigung eines an der kalten Lötstelle auftretenden Kontaktwiderstandes ist nur in zwei Grenzfällen, die an Hand der Abb. 7 erläutert seien, möglich. Ordnet man den

Grenzschichten *B* und *C* zwischen den Leitern 1 und 3 sowie 2 und 3 eine endliche Dicke zu, dann wird die Entwicklung der Peltier-Kälte in diesen Grenzschichten angesetzt werden müssen. Die Grenzschicht ist also sowohl der Sitz der Peltier-Kälteentwicklung als auch des Kontaktwiderstandes.

Die beiden Grenzfälle, die betrachtet werden sollen, setzen die Entwicklung der Peltier-Kälte a) in der den Leitern 1 und 2

zugewandten Flächen der Grenzschicht und b) in der an den Leiter 3 grenzenden Kontaktflächen voraus. Der Fall b) bietet gegenüber den vorhergehenden Untersuchungen keine Änderung, wenn der als Grenzschicht symbolisierte Kontaktwiderstand nur durch Einengung der Stromfäden an den tatsächlichen Berührungsstellen zum Leiter 3 hervorgerufen wird. Sind dagegen Inhomogenitäten gegenüber 1 oder 2 an den Lötstellen vorhanden, dann wird die Peltier-Kälteentwicklung in der ganzen Grenzschicht erfolgen, wodurch sowohl in der Temperatursenkung als auch in der Kälteleistung eine Verschlechterung gegenüber dem Falle b) verursacht wird. Die größten Abweichungen werden dann auftreten, wenn die Peltier-Kälte wie im Falle a) vorausgesetzt, an den äußeren Flächen der Grenzschichten entsteht. Somit stellen die von uns betrachteten Fälle eine obere und eine untere Grenze für die mit einer vorgegebenen Thermoelement-Kombination und vorhandenen Kontaktwiderständen mögliche Temperatursenkung und Kälteleistung dar.

Bei der Berechnung des Falles a) wird wie früher eine gegenüber den Leitern 1 und 2 unendlich gute elektrische und thermische Leitfähigkeit des Leiters 3 angenommen, wodurch kein Temperaturunterschied innerhalb des Leiters 3 auftreten kann. In den Leitern 1 und 2 gelten wieder die Gleichungen (17a) und (17b). Dagegen ist die Gleichung (20) zu modifizieren, indem die Joulesche Wärme des Kontaktwiderstandes berücksichtigt werden muß:

$$-\lambda' \int_{(B)} \frac{\partial T}{\partial n_B} df + \lambda'' \int_{(C)} \frac{\partial T}{\partial n_C} df = \Pi \cdot J - J^2 \cdot R_k \quad (31)$$

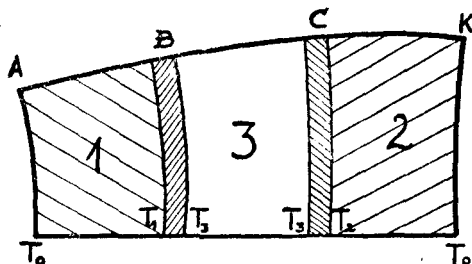


Abb. 7. Schema zur Berechnung des Einflusses der Kontaktwiderstandsschichten *B* und *C* auf die elektrothermische Kühlung; 1 und 2 Thermoelementschenkel, 3 zwischengeschaltete unendlich gut leitende Schicht.

wo $R_k = R_k^{(B)} + R_k^{(C)}$ die Summe der beiden in den Grenzflächen von B und C enthaltenen Kontaktwiderstände ist.

Das Potential in den Grenzflächen A, B, C, K sei $0, -V_1, -V_2, -V$. Dann gilt über die Beziehung (18) hinaus noch

$$V_2 - V_1 = R_k \cdot J. \quad (18a)$$

Außerdem treten an die Stelle von (19a) und (19b) die Gleichungen:

$$T_1 - T_0 = -\frac{1}{L' \cdot T_m} \left(C' V_1 + \frac{V_1^2}{2} \right) \quad (32a)$$

$$T_2 - T_0 = \frac{1}{L'' \cdot T_m} \left[C'' (V - V_2) + \frac{1}{2} (V^2 - V_2^2) \right] \quad (32b)$$

Da $T_1 = T_2$ ist, enthält man daraus eine Gleichung zur Bestimmung von C' und C'' . Die zweite Gleichung für die Integrationskonstanten folgt analog zu Früherem aus (31):

$$C' + V_1 - (C'' + V_2) = \Pi - J \cdot R_k \quad (33)$$

oder mit Rücksicht auf (18a):

$$C' - C'' = \Pi. \quad (22)$$

Für die Temperaturerniedrigung folgt:

$$T_0 - T_1 = \frac{1}{T_m} \frac{R' \cdot R''}{R' \cdot L'' + R'' \cdot L'} \left[\Pi \cdot J - \frac{J^2}{2} (R' + R'' + 2R_k) \right]. \quad (34)$$

Bei der Bestimmung der kritischen Temperatursenkung findet man die Dimensionsbedingung (25) ungeändert, während für die maximale Stromstärke der Ausdruck

$$J_{\max} = \frac{\Pi}{R + R_k} \quad (24a)$$

erhalten wird.

Mit den Substitutionen

$$R = R' + R'' + R_k; \quad R' = \alpha(R' + R''); \quad R_k = \beta(R' + R'')$$

wird die maximale Temperatursenkung:

$$(T_0 - T_1)_{\max} = \left(\frac{1 - \sqrt{1 - \gamma}}{\gamma} \right)^2 \cdot \frac{1}{1 + 2\beta} \cdot \frac{\Pi^2}{2 T_m \cdot L'} \quad (35)$$

oder durch Einführung der effektiven Thermokraft

$$\left(\frac{T_0}{T_1} \right)_{\max} = \sqrt{1 + \frac{1}{1 + 2\beta} \cdot e'^2 \cdot 10^7}. \quad (35a)$$

Der den Kontaktwiderstand berücksichtigende Faktor $\frac{1}{1 + 2\beta}$ tritt auch in der für die Kälteleistung abgeleiteten Gleichung (27) auf. Ist ΔT_{\max} die maximale Temperaturerniedrigung für $\beta = 0$ und $\Delta T'_{\max}$ für $\beta \neq 0$, dann läßt sich der Einfluß des Kontaktwiderstandes auf die erreichbare Temperatur-senkung aus der Gleichung

$$\delta = \frac{\Delta T'_{\max}}{\Delta T_{\max}} = \frac{1}{1 + 2\beta} [\cdot 100\%] \quad (36)$$

entnehmen.

Die graphische Darstellung der Gleichung (36) (Abb. 8) zeigt, daß der Einfluß des Kontaktwiderstandes im Falle a) sehr erheblich ist und z. B.

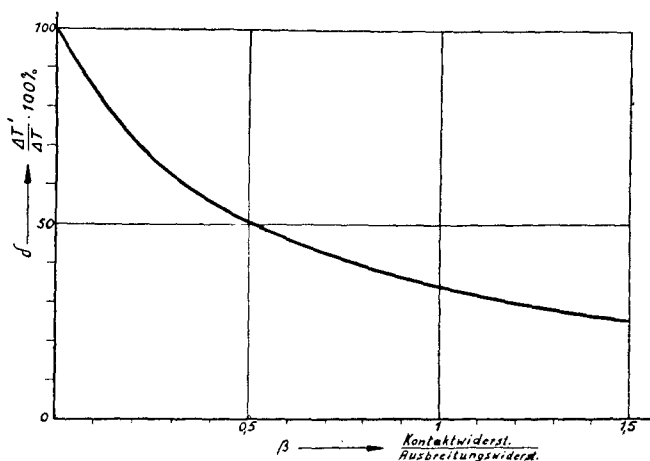


Abb. 8. Graphische Darstellung des Einflusses des Kontaktwiderstandes R_k an der kalten Lötstelle auf die erreichbare Temperatursenkung; $\Delta T' =$ erreichbare Temperaturdifferenz bei vorhandenem Kontaktwiderstand, $\Delta T =$ erreichbare Temperatursenkung für $R_k = 0$, $\beta =$ Verhältnis Kontaktwiderstand zu Ausbreitungswiderstand.

für $\beta = 0,25$ nur $\frac{2}{3}$ des Altenkirchischen Maximalwertes erreichen läßt. Später mitzuteilende Untersuchungen zeigen, daß die im Falle a) ermittelten Formeln mit den Experimenten recht gut übereinstimmen.

5. Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse dieser theoretischen Untersuchung in Verbindung mit den später zu veröffentlichenden experimentellen Ergebnissen lassen es als nicht aussichtslos erscheinen, den Peltier-Effekt technisch auszunutzen, etwa für billige Kleinst-Kühlschränke oder Tauchkühler in Analogie zu den bekannten Tauchsiedern. Schon Altenkirch hatte darauf hingewiesen, daß man durch Serienschaltung zahlreicher Thermoelemente die Kälteleistung vervielfachen und dadurch bei unveränderter Stromstärke Betriebsspannungen erreichen kann, die technisch leichter beherrscht werden, als z. B. die Betriebsspannung von ca. 60 mV eines einzelnen Thermoelementes von $Q_0 = 3$ Watt bei $J_{\max} = 100$ Amp. Während Altenkirch noch nicht über geeignete Spannungsquellen verfügt hat, sind heute z. B. in den bekannten Trockengleichrichtern industriell verfügbare Aggregate zur Erzeugung niedrig gespannter starker Gleichströme vorhanden. Altenkirch hat auch schon darauf hingewiesen, daß man in Analogie zu mehrstufigen Kompressions-Kältemaschinen auch mehrstufige Thermoelement-Kombinationen vorsehen kann, wobei ebenso wie bei diesen mechanischen Kältemaschinen die erreich-

bare Abkühlung vergrößert wird, allerdings wiederum auf Kosten der Leistungsziffer. Wie oben erwähnt, benötigt man für die Abkühlung von $\Delta T_{\text{krit.}} = 20^\circ\text{C}$ eine effektive Thermokraft von wenigstens $e' = 130 [\mu\text{V/Grad}]$, und solche Legierungen sind tatsächlich schon bekannt geworden durch die Arbeiten bei dem inversen Problem der thermoelektrischen Stromerzeugung⁷⁾.

Auch unter den Störstellen-Halbleitern, die zur Zeit Altenkirchs noch nicht bekannt waren, finden sich viele Kombinationen von sehr hoher Thermokraft ($e \sim 1000 [\mu\text{V/Grad}]$), die bei geeigneter Präparierung eine Senkung des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\kappa}$ und ein größeres e' werden erwarten lassen. Die bekannten Arbeiten von Cartwright⁸⁾ an Tellur zeigen, wie durch fortschreitende extreme Reinigung die W.F.L.-Zahl unter Erhaltung der gemessenen Thermokraft herabgedrückt werden kann. Die größeren technischen Schwierigkeiten liegen bei unseren bisherigen Versuchen weniger in einer weiteren Erhöhung von e' als in der Verminderung des Kontaktwiderstandes dieser nicht ohne weiteres löt- oder schweißbaren Werkstoffe. Die Entwicklung der vor einigen Jahrzehnten noch völlig unbekannten Kontaktlehre⁹⁾ bietet präzise Hinweise für die Bewältigung dieser Aufgabe.

Zusammenfassung

Nach einleitenden Bemerkungen über die möglichen Vorteile einer Kälteerzeugung durch Ausnutzung des thermoelektrischen Peltier-Effektes wird zunächst dieser Effekt, sein Zusammenhang mit dem Seebeck- und Thomson-Effekt dargestellt und kurz Voraussetzungen und Ergebnisse der Theorie von Altenkirch (1911) referiert, die unter idealisierenden Bedingungen die praktische Ausnutzbarkeit des Peltier-Effektes, besonders die erzielbare Temperatursenkung und den erreichbaren Wirkungsgrad berechnet. Diese Theorie wird dann im nächsten Abschnitt hinsichtlich der Verwendung nicht-zylindrischer Thermoelementschenkel verallgemeinert. Im dann folgenden Abschnitt wird der schädliche Einfluß eines endlichen Kontaktwiderstandes in der kalten Lötstelle auf die erreichbare Abkühlung und den Wirkungsgrad berechnet. Die Ergebnisse dieser verfeinerten Theorien zeigen, daß es zumal unter Berücksichtigung der in den letzten Jahrzehnten erreichten Fortschritte der Metallphysik durchaus aussichtsreich erscheint, diesen Effekt für praktische Zwecke auszunutzen.

Literatur

- 1) E. Justi, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1948, S. 81ff.
- 2) E. Altenkirch, Zs. f. die ges. Kälteindustrie **19**, 1912, S. 1–9.
- 3) E. Altenkirch und G. Gehlhoff, DRP 280 696 (1911) und 281 459 (1912).
- 4) E. Schlegel, Zs. f. d. ges. Kälteindustrie **40**, 1933, S. 2–5.
- 5) R. W. Pohl, Einführung in die Elektrizitätslehre, Springer 1944, S. 216.
- 6) F. E. Cirkler, Diplomarbeit Braunschweig 1948.
- 7) M. Telkes, Journ. of Appl. Phys., Vol. 18 (1947), S. 1116ff.
- 8) C. H. Cartwright, Ann. d. Phys. **18** (1933), S. 656–678.
- 9) R. Holm, Die techn. Physik der elektrischen Kontakte, Springer 1941.